

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 945 469 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
29.09.1999 Patentblatt 1999/39

(51) Int. Cl.⁶: **C08F 4/40**

(21) Anmeldenummer: 99105281.2

(22) Anmeldetag: 15.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 26.03.1998 DE 19813353

(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- Melchior, Martin Dr.
51373 Leverkusen (DE)
- Margotte, Dieter Dr.
47807 Krefeld (DE)
- Höcker, Hartwig Prof.Dr.
52076 Aachen (DE)
- Kaul, Helmut Dr.
52074 Aachen (DE)
- Neumann, Andreas
52072 Aachen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Telechelen, so hergestellte Telechele und ihre Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von oligomeren und polymeren Telechelen, die so hergestellten Telechele sowie ihre Verwendung im Kunststoff-, Faser- oder Lackbereich.

EP 0 945 469 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von oligomeren und polymeren Telechelen, die so hergestellten Telechele sowie ihre Verwendung im Kunststoff-, Faser- oder Lackbereich.

[0002] Als Telechele werden im allgemeinen lineare Oligomere oder niedermolekulare lineare Polymere mit funktionellen Gruppen an beiden Kettenenden bezeichnet; eine umfassende Übersicht über die Herstellung von Telechelen findet man z.B. in *Adv. Polym. Sci. 81, 168 (1987)*. Sie haben u. a. Bedeutung als Additive und als Bausteine (Prepolymere) für Copolymere definierter Struktur (z.B. Blockcopolymere, Kammpolymere, Sternpolymere) erlangt. Insbesondere für die Verwendung von Telechelen als Baustein für Copolymere ist eine möglichst exakte Bifunktionalität notwendig.

[0003] Die bekanntesten Reaktionen zur Herstellung von Telechelen, die eine exakte Funktionalität von 2 aufweisen, sind Polyadditionsreaktionen (z.B. zu Polyurethanen, Polyharnstoffen), Polykondensationen (z.B. zu Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden) sowie ringöffnende anionische oder kationische Polymerisationen von heterocyclischen Monomeren (z.B. cyclische Ester, Carbonate, Acetale oder Ether), ggf. mit Abbruchreagenzien, die die gewünschten funktionellen Gruppen enthalten.

[0004] Für eine Verwendung in der Lackindustrie sind telechele Polyacrylate, d.h. niedermolekulare Acrylatcopolymere mit 2 definierten funktionellen Endgruppen, die an den üblicherweise in der Lackchemie verwendeten Vernetzungs-, Kettenverlängerungs- und/oder Kopplungsreaktionen teilnehmen können, von großem Interesse.

[0005] Mit keinem der oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Telechelen lassen sich jedoch telechele Polyacrylate herstellen.

[0006] In der Polymerchemie sind verschiedene Methoden bekannt, um in Polyvinyl- oder Polyacrylatverbindungen funktionelle Endgruppen einzubauen, z.B. oxidative Kettenspaltungen (z.B. mit Sauerstoff, Ozon sowie Osmium- oder Rutheniumtetroxid). Diese verlaufen jedoch unspezifisch und/oder setzen Doppelbindungen in den Polymerketten als Angriffspunkt der Spaltung voraus. Eine exakte Bifunktionalität läßt sich so kaum erreichen.

[0007] Setzt man in eine radikalische Polymerisation einen auf die Funktionalität 2 berechneten Anteil Monomere, die die gewünschte funktionelle Gruppe tragen, zu, so erhält man ein Produktgemisch mit einer mittleren Funktionalität von 2, in dem bifunktionelle Moleküle neben tri- und höherfunktionellen, monofunktionellen aber auch nichtfunktionellen Polymerelementen vorliegen.

[0008] Werden anstelle der funktionellen Gruppen tragenden Monomere Initiatoren und/oder Abbruchreagenzien eingesetzt, die die gewünschten funktionellen Gruppen tragen (z.B. funktionalisierte Diazoverbindungen, funktionalisierte Peroxide oder Redoxinitiatoren), so wird eine Funktionalität von 2 im allgemeinen deshalb nicht erreicht, weil verschiedene Abbruchreaktionen nebeneinander stattfinden, z.B. Disproportionierung, Rekombination, Abbruch durch Initiatorradikale oder Abbruch durch das Abbruchreagenz.

[0009] Bei der sog. „Dead end - Polymerisation“ setzt man einen großen Überschuß eines die gewünschte Endgruppe tragenden Initiators ein. So kann jede Polymerkette mit einem Initiatormolekül abgebrochen werden und ist somit bifunktionell. Allerdings werden nur Polymere mit sehr niedrigen Molekulargewichten aufgebaut und es werden große Mengen Initiator benötigt.

[0010] Bei der Telomerisation (d.h. Polymerisation von Vinyl- oder Acrylatmonomeren in Gegenwart von Kettenübertragungsreagenzien mit hohen Kettenübertragungskonstanten) erreicht man ebenfalls nur geringe Molekulargewichte, und die Anwendung bleibt auf wenige Fälle beschränkt (z.B. Polymerisation in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff, Dibrommethan oder funktionelle Gruppen tragenden Disulfiden). Da sich die Disproportionierung als Abbruchreaktion zwischen zwei aktiven Kettenenden nicht ganz unterdrücken läßt, findet man Funktionalitäten der Telechele kleiner 2. Zumindest im Falle der Halogenverbindungen ist auch eine nachträgliche polymeranaloge Umsetzung der Halogensubstituenten zu den gewünschten funktionellen Gruppen notwendig.

[0011] Telechele Polymethacrylate können durch Gruppentransferpolymerisation mit Ketensilylacetalen hergestellt werden, wobei die funktionellen Endgruppen durch Umwandlung der Silylgruppen gebildet werden. Nachteilig sind hier aber die hohen Reinheitsanforderungen an Monomer und Lösemittel sowie Preis und Verfügbarkeit der benötigten Initiatoren, wodurch ein solches Verfahren nur für Spezialanwendungen anwendbar wäre.

[0012] Aus den EP-A 613910, EP-A 622378 ist bekannt, α,ω -Polymethacrylatdiole durch selektive Umesterung der terminalen Estergruppe eines α -hydroxyfunktionellen Polyalkylmethacrylats herzustellen. Dieses Verfahren weist mehrere Nachteile auf. Zum einen stellt man das α -hydroxyfunktionelle Polyalkylmethacrylat durch radikalische Polymerisation in Gegenwart großer Mengen Mercaptoethanol her, was mit erheblicher Geruchsbelästigung verbunden ist. Zum anderen handelt es sich um einen mehrstufigen, energie- und zeitaufwendigen Prozeß, der das Abdestillieren des Überschusses Mercaptoethanol und des verwendeten Lösemittels, die Umesterung mit einem Überschuß eines Diols in Gegenwart eines Katalysators, die destillative Entfernung des Methanols, mehrmaliges Waschen des Produkts zur Entfernung des Katalysators und des überschüssigen Diols sowie noch weitere Reinigungsstufen umfaßt. Außerdem bleibt diese Reaktion auf die ausschließliche Verwendung von Alkylmethacrylaten beschränkt, da sonst die Umesterungsreaktion nicht mehr ausreichend selektiv an der terminalen Estergruppe der Kette abläuft.

[0013] Einen Spezialfall ohne Anwendungsbreite und wirtschaftliches Potential stellt auch die ringöffnende Polymerisation ungesättigter Heterocyclen dar (z.B. cyclische Ketenacetale, ungesättigte Spiroorthocarbonate); solche Monomere sind technisch nicht verfügbar.

[0014] Somit ist keine der bisher aufgeführten Methoden zur Herstellung der gewünschten telechelen Polyacrylate geeignet, da entweder die angestrebte Funktionalität nicht erreicht wird, die Methode nur auf einige wenige Spezialfälle beschränkt bleibt und/oder polymeranaloge Nachreaktionen erforderlich sind. Es ist ein Polymerisationsverfahren erforderlich, das bei einfacher Durchführbarkeit eine gute Kontrolle der Polymerisation und insbesondere der Endgruppen der Polymerketten ermöglicht. Ein solches Verfahren ist die lebende radikalische Polymerisation.

[0015] Die lebende radikalische Polymerisation stellt eine neuere Methode der kontrollierten radikalischen Polymerisation dar. Sie verbindet die Vorteile einer konventionellen radikalischen Polymerisation (einfaches Herstellungsverfahren, kostengünstig, breite Monomerbasis) mit denen einer lebenden Polymerisation (Polymere mit definiertem Aufbau, Molekulargewicht und -verteilung und Endgruppenfunktionalität). Das Ziel einer genauen Kontrolle der radikalischen Polymerisation wird hier durch einen reversiblen Kettenabbruch/Blockierung („end-capping“) nach jedem Wachstumschritt erreicht. Die Gleichgewichtskonzentration der polymerisationsaktiven Kettenenden ist dabei im Vergleich zur Gleichgewichtskonzentration der blockierten („dormant“) Kettenenden so gering, daß Abbruch- und Übertragungsreaktionen gegenüber der Wachstumsreaktion stark zurückgedrängt sind. Da das end-capping reversibel abläuft, bleiben alle Kettenenden „lebend“, sofern kein Abbruchreagenz vorhanden ist. Dies ermöglicht die Kontrolle des Molekulargewichts, eine enge Molekulargewichtsverteilung und gezielte Funktionalisierung der Kettenenden durch Abbruchreagenzien.

[0016] Erste Ansätze für eine kontrollierte radikalische Polymerisation (nach der Iniferter-Methode) sind z.B. in Makromol. Chem., Rapid Commun. 3 (1982), 127 und 132 beschrieben. Iniferter bezeichnen dabei eine Klasse von Radikalinitiatoren, die Initiierungs-, Übertragungs- (transfer-) und reversible Abbruchreaktionen (termination) eingehen können, z.B. Teraalkylthiuramdisulfide, die photolytisch gespalten und aktiviert werden. So können z.B. Polymere mit Dithiocarbamat-Endgruppen, die durch Bestrahlung wieder aktiviert werden können, hergestellt werden.

[0017] Aus der US-A 4 581 429 ist das Prinzip des reversiblen Kettenabbruchs durch die Verwendung von Radikalen auf Basis von linearen oder cyclischen Nitroxiden, wie z.B. Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) bekannt. Setzt man dieses Nitroxid mit einem reaktiven Kohlenstoffradikal um, das eine radikalische Vinylpolymerisation starten kann, so bildet sich eine reversibel spaltbare C-O-Bindung, die bei mäßigem Erhitzen eine Polymerisation durch Insertion von Vinylmonomeren zwischen Nitroxid- und Kohlenstoffradikal bewirken kann. Nach jeder Monomeranlagerung wird das neu entstehende Radikal vom Nitroxid „abgefangen“; dieses reversibel blockierte Kettenende kann anschließend weitere Monomermoleküle einschieben. Funktionelle Endgruppen werden ebenfalls beschrieben und hier durch polymeranaloge Umwandlung der TEMPO-Endgruppen erreicht.

[0018] Dieses Konzept des reversiblen Abbruchs mit Nitroxiden ist z.B. in J.Am.Chem.Soc. 116, 11185 (1994); Macromolecules 28, 2993 (1995) US-A 5 322 912, US-A 5 401 804, US-A 5 412 047, US-A 5 449 724, WO 94/11412, WO 95/26987, WO 95/31484 zu einer praxistauglichen Polymerisationsmethode ausgebaut worden. Hierbei wird eine Kombination aus Dibenzoylperoxid (BPO) und TEMPO als Startersystem eingesetzt.

[0019] Einen anderen Lösungsweg bietet die „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP), bei der eine Übergangsmetall-Komplexverbindung ML_x ein übertragbares Atom oder Atomgruppe X (z.B. Cl, Br) aus einer organischen Verbindung RX abstrahiert unter Bildung einer oxidierten Komplexverbindung ML_xX und eines organischen Radikals $R\cdot$, das sich an ein Vinylmonomer Y unter Bildung des Kohlenstoffradikals $RY\cdot$ addiert. Dieses Radikal kann mit der oxidierten Komplexverbindung unter Übertragung von X zu RYX und ML_x abreagieren, welches eine neue ATRP und damit einen weiteren Wachstumsschritt auslösen kann. Die polymerisationsaktive Spezies $RY\cdot$ ist somit durch die abstrahierbare Gruppe X mit Hilfe der Übergangsmetallverbindung, die den Redoxprozeß ermöglicht, reversibel blockiert (z.B. Macromolecules 28, 1721 (1995); Macromolecules 29, 1070 (1996), Macromolecules 28, 7970 (1995), WO 95/25765 und WO 96/30421, WO 97/18247).

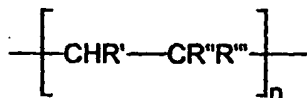
[0020] Es war nun Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu finden, bei dem in einem Reaktionsschritt ein Homo- oder Copolymer aus einem oder mehreren Vinylmonomeren, insbesondere Acrylatmonomeren und Styrol, mit gezielt eingestelltem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt werden kann. Die hergestellten Polymere tragen zwei funktionelle Endgruppen, die zu einer weiteren Umsetzung oder Vernetzung mit in der Lackchemie gebräuchlichen funktionellen Gruppen fähig sind.

[0021] Diese Aufgabe konnte durch ein Verfahren, mit dem durch eine radikalische (Co)polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere nach der Methode der lebenden radikalischen Polymerisation mit einem Initiatorsystem, das ggf. eine der gewünschten funktionellen Gruppen enthält, in Gegenwart eines Funktionalisierungsreagenzes, das die gewünschte funktionelle Gruppe trägt und nach Verbrauch der Monomere die Ketten abbricht, gezielt Telechelen hergestellt werden können, gelöst werden.

[0022] Die vorliegende Erfindung betrifft also ein Verfahren zur Herstellung von oligomeren und polymeren Telechelen der Formel



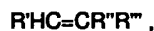
wobei Q einen oligomeren, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit einem Molekulargewicht $300 < Q < 10\,000$ der Formel



darstellt,

worin n eine ganze Zahl im Bereich $3 \leq n \leq 500$ ist und R', R'', R''' unabhängig voneinander H, C₁-C₂₀-(Cyclo)alkyl, C₆-C₂₄-Aryl, Halogen, CN, C₁-C₂₀-Alkylester oder -amid, C₆-C₂₄-Arylester oder -amid sein können, wobei R', R'', R''' auch weitere funktionelle Gruppen wie z.B. Aldehyd-, Keto- oder Ethergruppen enthalten können und R' und R'' auch Bestandteile eines Rings, z.B. bei einem cyclischen Anhydrid, cyclischen Imid oder cyclischen Alkan sein können und die funktionellen Gruppen Y¹, Y² gleich oder verschieden sein können, durch Polymerisation von:

A) radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formel



worin R', R'', R''' die oben angegebene Bedeutung haben und keine der funktionellen Gruppen Y¹, Y² beinhalten, oder einem Gemisch solcher Monomere mit

B) einer Initiatorverbindung oder einem Gemisch solcher Verbindungen, und

C) einer Übergangsmetallverbindung oder einem Gemisch solcher Verbindungen, und

D) einem oder mehreren Komplexliganden, die das/die Zentralatom(e) der Verbindung C komplexieren können, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von

E) einem Funktionalisierungsreagenz, das mindestens eine C=C-Doppelbindung und mindestens eine der gewünschten funktionellen Gruppen Y¹, Y² trägt,

durchgeführt wird.

[0023] Gegenstand der Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Telechele.

[0024] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Telechele als Baustein für Kunststoffe, Klebstoffe oder Fasern sowie als Bindemittel, Bindemittelkomponente oder Baustein für Bindemittelkomponenten in Beschichtungsmitteln und Klebstoffen.

[0025] Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen Y¹-Q-Y² des Molekulargewichts $500 < M_n < 10\,000$, worin Q für einen oligomeren oder polymeren, ggf. substituierten Kohlenwasserstoffrest obiger Definition mit einem Molekulargewicht $300 < Q < 10\,000$ steht und Y¹, Y² gleich oder verschieden sein können und mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppen darstellen, durch Polymerisation von

A) radikalisch polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formel



worin R', R'', R''' die oben angegebene Bedeutung haben und keine der funktionellen Gruppen Y₁, Y₂ beinhalten, oder einem Gemisch solcher Monomere, die keine Gruppen Y¹ oder Y² im Molekül enthalten, oder einem Gemisch solcher Monomere, mit

B) einer Initiatorverbindung $R^1R^2R^3C-X$, die ein oder mehrere radikalisch abstrahierbare oder übertragbare Atome oder Atomgruppen X enthält, worin R^1 entweder X oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest, der entweder mit X oder mit Y^1 und ggf. weiteren Resten substituiert ist, darstellt und R^2 , R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituierte, lineare oder verzweigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste oder elektronenziehende Substituenten wie z.B. COOR, CN, NO_2 , COCl, CONHR, $CONR_2$ oder COR darstellen,

C) einer Übergangsmetallverbindung M_pZ_q , die aus einem Kation eines Metalls M aus der Gruppe Cu, Fe, Ru, Cr, Mo, W, Mn, Rh, Re, Co, Ni, V, Zn, Au, Ag oder Sm, wobei M in der Übergangsmetallverbindung in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten und an einem reversiblen Redoxprozeß teilnehmen kann, und einem Anion Z aus der Gruppe Halogenid, Hydroxid, C_1-C_6 -Alkoxy, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $R^4PO_4^{2-}$, $R^4R^5PO_4^-$, $R^3R^4R^5P^-$, CF_3COO^- , PF_6^- , $CH_3SO_3^-$, $ArSO_3^-$, CN^- oder R^4COO^- , wobei R^4 , R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen ggf. aryl- oder halogensubstituierten Alkylrest darstellen, und wobei sich p und q aus den Wertigkeiten von M und Z in der Übergangsmetallverbindung ergeben, aufgebaut ist, und

D) einem ein- oder mehrzähligen Komplexligenanden L, der ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Phosphoratom enthält und mit mindestens einem Kation des Metalls M Komplexe eingehen kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A) bis D) in Gegenwart von

E) einer Verbindung $R^6R^7C=CR^8(R^9-Y^2)$, die mindestens eine olefinische Doppelbindung und mindestens eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y^2 enthält, wobei zwischen der Doppelbindung und Y^2 ein Kohlenstoffrest R^9 vorhanden sein muß, der eine lineare oder verzweigte, ggf. substituierte Alkylkette mit einer Mindestlänge von 1 Methylengruppe darstellt, und wobei R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen ggf. aryl- oder halogensubstituierten Alkylrest darstellen,

in einer lebenden radikalischen Polymerisation zum Telechel Y^1-Q-Y^2 umgesetzt werden.

[0026] Bei den radikalisch polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren A können prinzipiell alle bekannten radikalisch polymerisierbaren Olefine und substituierten Olefine eingesetzt werden. Als Substituenten kommen z.B. in Frage: Wasserstoff (H), lineare oder verzweigte Alkylreste R mit 1 - 20 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls auch weitere Substituenten tragen können, α,β -ungesättigte lineare oder verzweigte Alkenyl- oder Alkylreste, die gegebenenfalls auch weitere Substituenten tragen können, Cycloalkylreste, die auch Heteroatome wie z.B. O, N oder S im Ring und gegebenenfalls weitere Substituenten tragen können, gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylreste, Halogen, CN, CF_3 , COOR, CONHR, $CONR_2$, COR (mit $R = C_1-C_{20}$).

[0027] Die radikalisch polymerisierbare Doppelbindung der ethylenisch ungesättigten Monomeren A kann auch Teil eines Rings sein, wie z.B. bei cyclischen Olefinen oder olefinisch ungesättigten Anhydriden oder Imiden.

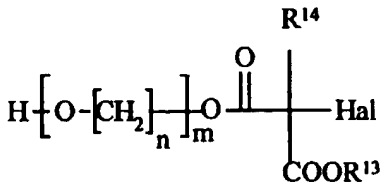
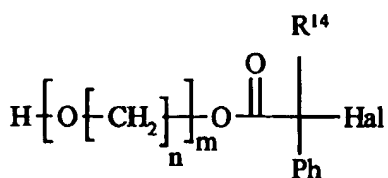
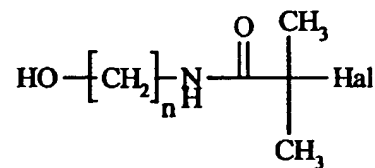
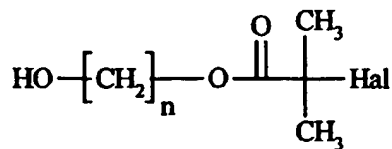
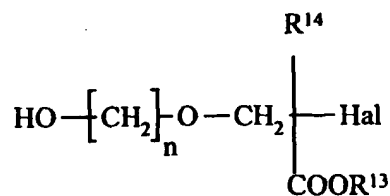
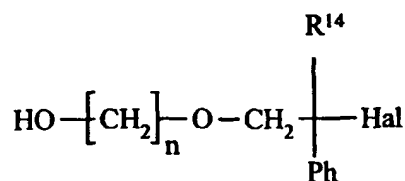
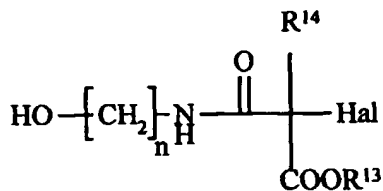
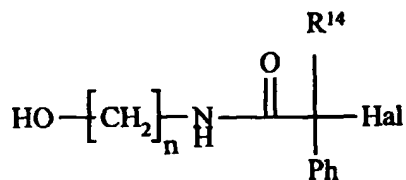
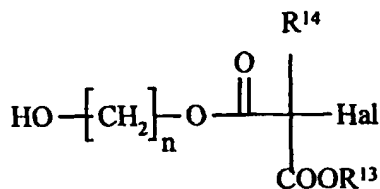
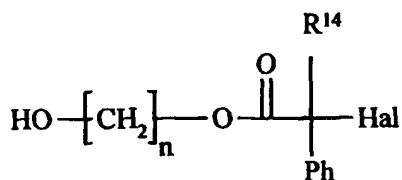
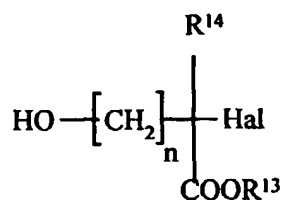
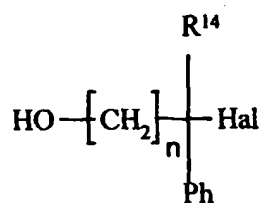
[0028] Bevorzugt eingesetzte Monomere zur Herstellung von Q umfassen: (Meth)acrylsäureester von C_1-C_{20} -Alkoholen, Acrylnitril, Cyanoacrylsäureester von C_1-C_{20} -Alkoholen, Maleinsäurediester von C_1-C_6 -Alkoholen, Maleinsäureanhydrid, Vinylpyridine, Vinyl(alkylpyrrole), Vinyloxazole, Vinyloxazoline, Vinylthiazole, Vinylimidazole, Vinylpyrimidine, Vinylketone, Styrol oder Styrolerivate, die in α -Stellung einen C_1-C_6 -Alkylrest oder Halogen tragen und bis zu 3 weitere Substituenten am aromatischen Ring tragen.

[0029] Besonders bevorzugt werden Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder Styrol eingesetzt.

[0030] Bei der Initiatorverbindung B handelt es sich um Substanzen der Formel $R^1R^2R^3X$, die ein oder mehrere radikalisch abstrahierbare oder übertragbare Atome oder Atomgruppen X enthält, worin R^1 entweder X oder einen linearen oder verzweigten C_1-C_{20} -Alkylrest, der entweder mit X oder mit Y^1 und ggf. weiteren Resten substituiert ist, darstellt und R^2 , R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituierte, lineare oder verzweigte C_1-C_{20} aliphatische oder C_6-C_{24} aromatische Kohlenwasserstoffreste oder elektronenziehende Substituenten wie z.B. COOR, CN, NO_2 , COCl, CONHR, $CONR_2$ oder COR (mit $R = C_1-C_{20}$) darstellen. Die Verbindung B kann entweder B1) eine funktionelle Gruppe Y^1 enthalten oder B2) frei von Y^1 sein, dafür aber in den Substituenten eine zusätzliche Gruppe X (d.h. insgesamt 2 Gruppen X pro Initiatormolekül) enthalten.

[0031] In den Initiatorverbindungen B1 läßt sich der Rest R^1 durch die Formel Y^1-R^{10} beschreiben, worin R^{10} einen linearen oder verzweigten, ggf. auch mit aromatischen Resten substituierten Kohlenwasserstoffrest, der ggf. auch Ether-, Ester-, Amid-, Urethan- oder Harnstoffgruppen enthalten kann, mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen darstellt, der zusätzlich auch lineare polymere Blöcke wie z.B. Polyetherblöcke, Polyesterblöcke oder Polyacrylatblöcke enthalten kann, und Y^1 eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus -OH, -Cl, -COOH, -COOR, -CN, - NO_2 , - SO_3H , -COCl, -CONHR, - $CONR_2$, -OR, -OP(=O)R, -OP(=O)(OR), -OP(=O)(OR) $_2$ oder -C(=O)R darstellt, und R, R^1 , R^2 und R^3 die oben beschriebene Bedeutung haben.

[0032] Bevorzugt werden als Komponent B1 Verbindungen der Formeln



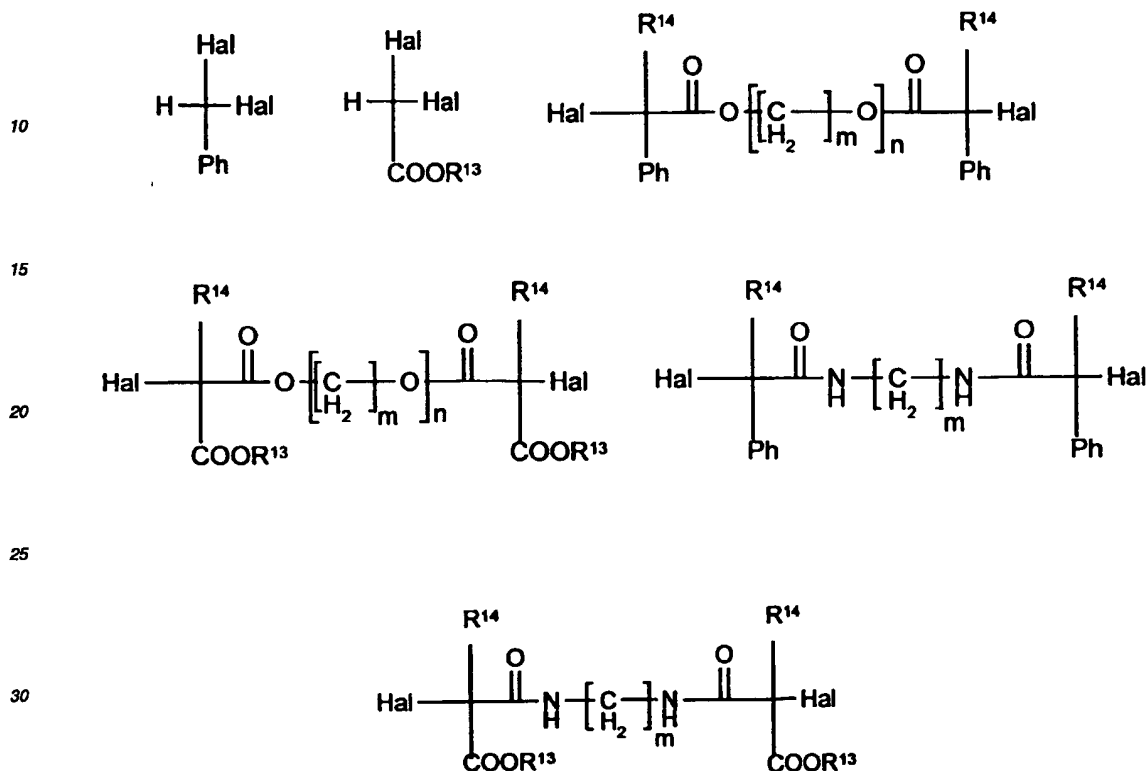
eingesetzt, wobei Hal = Cl oder Br, R^{13} = C₁-C₆-Alkyl, R^{14} = H oder CH₃, n = 1 - 10 und m = 1 - 225 bedeuten.

[0033] In den Initiatorverbindungen B2 kann der Rest R¹ gleich X sein oder durch die Formel X-CR¹⁰R¹¹R¹²

beschrieben werden, worin R^2 , R^3 und R^{10} die oben angegebene Bedeutung haben und R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituierte, linear oder verzweigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste darstellen.

[0034] Bevorzugt werden als Komponente B2 Verbindungen der Formeln

5



35

eingesetzt, wobei Hal = Cl oder Br, R^{13} = C_1 - C_6 -Alkyl, R^{14} = H oder CH_3 , $n = 1 - 225$ und $m = 2 - 6$ bedeuten.

40

[0035] Bei der Übergangsmetallverbindung C handelt es sich um Substanzen der Formel M_pZ_q , die aus einem Kation eines Metalls M aus der Gruppe Cu, Fe, Ru, Cr, Mo, W, Mn, Rh, Re, Co, Ni, V, Zn, Au, Ag oder Sm, wobei M in der Übergangsmetallverbindung in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten und an einem reversiblen Redoxprozeß teilnehmen kann, und einem Anion Z aus der Gruppe Halogenid, Hydroxid, C_1 - C_6 -Alkoxy, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{R}^4\text{PO}_4^{2-}$, $\text{R}^4\text{R}^5\text{PO}_4^-$, $\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5\text{P}^-$, CF_3COO^- , PF_6^- , CH_3SO_3^- , ArSO_3^- , CN^- oder R^4COO^- , wobei R^4 , R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen ggf. C_6 - C_{24} -aryl- oder halogensubstituierten (Cl, Br) Alkylrest darstellen, und wobei p und q für die Zahl 1, 2, 3, 4 oder 5 stehen und sich aus den Wertigkeiten von M und Z in der Übergangsmetallverbindung ergeben, aufgebaut sind. Bevorzugt werden als Komponente C CuCl, Gemische aus CuCl und CuCl_2 , CuBr oder

45

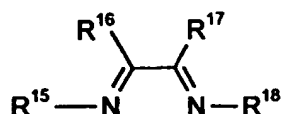
Gemische aus CuBr und CuBr_2 eingesetzt.

[0036] Üblicherweise entspricht das Anion Z der Übergangsmetallverbindung der abstrahierbaren Gruppe X des Initiators. Z und X können aber auch verschieden sein.

50

[0037] Bei der Komponente D handelt es sich um einen oder mehrere Komplexliganden L, die ein- oder mehrzählig sein können, ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- oder Schwefelatome enthalten und mit mindestens einem Kation des Metalls M Komplexe eingehen können. Beispiele für solche Liganden sind Diamine, Diamide, Aminoalkohole, Dirole, Hydroxycarbonsäureester, Aminocarbonsäureester, Bipyridine, Bipyrrrole, Phenanthroline, Kryptanden, Kronenether oder Porphyrine. Auch Liganden, die das Zentralatom (z.B. über π -Bindungen) komplexieren, aromatische Verbindungen, (Poly)olefine- oder -alkine, sowie Cyclopentadienylverbindungen können geeignet sein. Bevorzugt werden als Komponente D jedoch Verbindungen der Formel

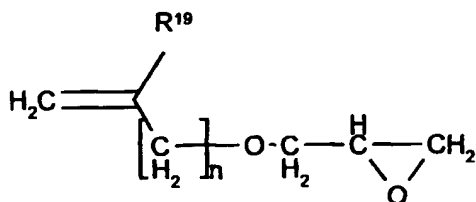
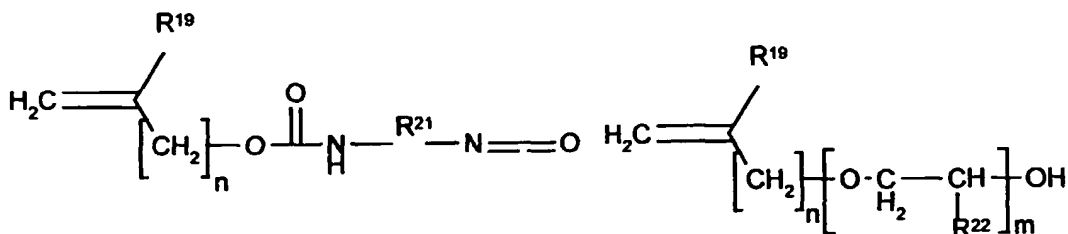
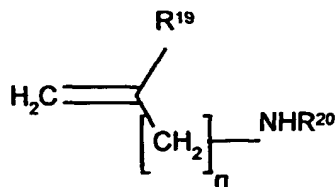
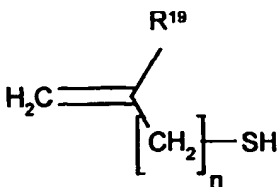
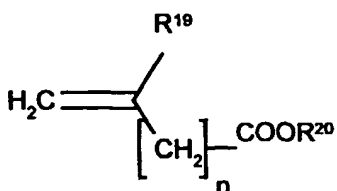
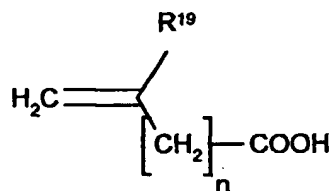
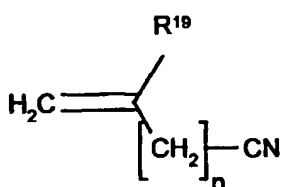
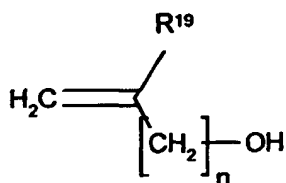
55



eingesetzt,

wobei R^{15} bis R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{20} aliphatische oder C_6 - C_{24} aromatische Kohlenwasserstoffreste darstellen, und R^{15} bis R^{18} ggf. auch miteinander verknüpft sein können und so einen stickstoffhaltigen ungesättigten, ggf. aromatischen Ring bilden, und wobei die Komponente D auch über einen oder mehrere der Reste R^{15} bis R^{18} an ein Polymer angebunden oder in eine Polymerkette eingebaut sein kann.

[0038] Erfindungswesentlich führt man die Polymerisation in Gegenwart eines Funktionalisierungsreagenzes E durch. Hierbei handelt es sich um eine Verbindung der Formel $\text{R}^6\text{R}^7\text{C}=\text{CR}^8(\text{R}^9-\text{Y}^2)$, die mindestens eine olefinische Doppelbindung und mindestens eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren oder Epoxiden reaktionfähige funktionelle Gruppe Y^2 enthält, wobei zwischen der Doppelbindung und Y^2 ein Kohlenstoffrest R^9 vorhanden sein muß, der eine lineare oder verzweigte, ggf. substituierte C_1 - C_{20} Alkylkette mit einer Mindestlänge von 1 Methylengruppe darstellt, und wobei R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen ggf. aryl- oder halogensubstituierten Alkylrest darstellen. In manchen Fällen, aber nicht bevorzugt, kann auch ein Gemisch solcher Verbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt wählt man die Komponente E aus Verbindungen der Gruppe



aus, wobei R¹⁹ Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkylkette und R²⁰ und R²¹ beliebige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 C-Atomen darstellen, R²² Wasserstoff oder ein C₁-C₂₀-Alkylrest, bevorzugt Methyl ist, n = 1 - 4 und m = 1 - 10 sein kann. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von 2-Propen-1-ol, 3-Buten-1-ol, 4-Penten-1-ol, 5-Hexen-1-ol oder ihrer durch Addition von 1 - 10 mol Propylenoxid an die OH-Gruppe erhaltenen propoxylierten Derivate.

[0039] Zur Herstellung der gewünschten Telechele nach dem erfindungsgemäßen Verfahren müssen die Komponenten A bis E in bestimmten molaren Verhältnissen in System vorliegen. Der Komplexligand D sollte zur Übergangsmetallverbindung C in einem molaren Verhältnis D:C von 1:1 bis 4:1, bevorzugt von 2,5:1 bis 3:1 vorliegen. Dabei muß die Initiatorverbindung B zur Übergangsmetallverbindung C in einem molaren Verhältnis von B:C von 0,3:1 bis 5:1, bevorzugt 1:1 bis 3:1 vorliegen. Die Komponente E setzt man in einer solchen Menge ein, die einem molaren Verhältnis von C=C-Doppelbindungen in Komponente E zu übertragbaren Atomen/Atomgruppen X in Komponente B von mindestens 1:1, bevorzugt mindestens 3:1 entspricht.

[0040] Die Menge der Komponente A (Monomere) zur Initiatorverbindung B richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht bzw. Polymerisationsgrad des Telechels. Da es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um eine lebende Polymerisation handelt, die im Wesentlichen frei von Abbruch- oder Übertragungsreaktionen ist, und sich die Komponente E erst nach Verbrauch der Komponente A an die aktiven Kettenenden addiert, kann der Fachmann leicht die bei gegebener Ausgangsmonomerkonzentration [A₀] erforderliche Initiatorkonzentration [B] berechnen, wenn er den Polymerisationsgrad P_n erreichen will:

$$[B] = x_p \cdot [A_0] / P_n$$

wobei x_p = ([A₀] - [A]) / [A₀] den Umsatz und [A] die aktuelle Monomerkonzentration beim Umsatz x_p darstellt. Hieraus wird ersichtlich, daß sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Telechele beliebigen Molekulargewichts herstellen lassen. Bevorzugt werden aber Molekulargewichte von 500 < M_n < 10.000, besonders bevorzugt Molekulargewichte von 1000 < M_n < 5000 eingestellt. Die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen sind recht eng und liegen im Bereich von 1,1 < M_w/M_n < 1,5.

[0041] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Telechele weisen Funktionalitäten (Y¹ + Y²) von 1,6 bis 2,0; in den meisten Fällen jedoch von >1,8 bis 2,0; nie jedoch >2,0 auf. Eine der beiden Endgruppen kann auch in derivatisierter bzw. geschützter Form vorliegen, wobei sich dann Funktionalitäten von 0,8 bis 1,0; in den meisten Fällen von >0,9 bis 1,0 ergeben.

[0042] Die Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 180°C, bevorzugt zwischen 80° und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 90° und 130°C durchgeführt werden. Sie kann lösemittelfrei (im Monomer bzw. Monomergemisch) als auch in einem in der Lacktechnologie bekannten organischen Lösemittel durchgeführt werden. Sie kann an der Luft oder in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden; bevorzugt verwendet man eine Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff oder Argon).

[0043] Die erfindungsgemäßen Telechele Y¹-Q-Y² können als Bausteine in Blockcopolymeren eingesetzt werden, die z.B. in Kunststoffen, Fasern, Klebstoffen oder Bindemitteln oder Bindemittelkomponenten in Beschichtungsmitteln enthalten sind. Je nach chemischer Natur der Kunststoffe, Fasern, Klebstoffe oder Bindemittel sowie der Funktionalitäten der übrigen darin enthaltenen Bausteine können die funktionellen Gruppen Y¹, Y² des Telechels so gewählt werden, daß die Aufbaureaktionen zum Blockcopolymer leicht und kontrolliert ablaufen. Über die Monomerzusammensetzung des Mittelblocks Q des Telechels können in die daraus hergestellten Blockcopolymere Eigenschaften wie z.B. Härte, Flexibilität, Hydrophobie, Hydrophilie, gezielte Unverträglichkeiten oder zusätzliche Funktionalitäten gezielt eingeführt werden.

[0044] Die erfindungsgemäßen Telechele können auch unmodifiziert je nach Funktionalität Y¹, Y² als Bindemittel, Bindemittelkomponente, Härter oder Härterkomponente in Beschichtungsmitteln und Klebstoffen eingesetzt werden.

Beispiele

[0045] Alle Angaben in % beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1

Herstellung eines erfindungsgemäßen Telechels

[0046] In einem Mehrhalskolben gibt man in einer Stickstoffatmosphäre 1 eq. (49 Gew.Tle.) CuCl, 3 eq. (234 Gew.Tle.) Bipyridin, 18,8 eq. (939 Gew.Tle.) Methylmethacrylat, 20 eq. (582 Gew.Tle.) Allylalkohol und 2 eq. (246 Gew.Tle.) 4-Hydroxybutyl-2-chlor-2-phenylacetat zu 710 Gew.Tle. Butylacetat. Der Ansatz wird auf 130°C erhitzt und 60 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit verdünnt man mit einer der Butylacetat-Menge entsprechenden Menge

Dichlormethan und wäscht diese Lösung mit einer 5 %igen Salzsäurelösung. Die organische Phase wird nach der Phasentrennung im Vakuum eingengt und das Produkt durch langsames Zulaufen dieser Lösung in Hexan ausgefällt. Nach Filtrieren und Trocknen erhält man Hydroxy-Telechel, das lt. GPC ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1900 und eine Polydispersität von 1,25 aufweist, in einer Ausbeute von 91%. Der Funktionalisierungsgrad ermittelt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und OH-Titration beträgt 1,8. Im MALDI-TOF-Spektrum können bishydroxyfunktionelle Oligomere als Hauptprodukt neben geringen Mengen monohydroxyfunktionelle Oligomere nachgewiesen werden; nichtfunktionelle Oligomere findet man nicht.

Beispiele 2 - 6

[0047] Die in Tabelle 1 angegebenen Mischungen (alle Mengenangaben in Gewichtsteilen) der Komponenten werden zusammengegeben und analog Beispiel 1 zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet:

Tabelle 1

Herstellung von erfindungsgemäßen Telechelen						
Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
CuCl	49	25	25	20	9	30
CuBr						
Bipyridin	234	117	117	94	43	140
Methylmethacrylat	939	500	196	400	187	100
n-Butylacrylat				894		128
2-Ethylhexylacrylat						184
Allylkohol	582			135	171	
Allyl-N-(4-methylphenyl)carbammat		175	112	153		344
4-Hydroxybutyl-2-chlor-2-phenylacetat	246	61				
N-(2-Hydroxyethyl)-2-chlor-2-phenylacetamid			50			
2-Bromisobuttersäureethylester						
α,α -Dichlortoluol				32	15	48
Butylacetat	710	440	440	440	180	440
Reaktionszeit / [h]	60	20	21	24	22	21
Reaktionstemp. / [°C]	130	130	130	130	130	130
M_n (GPC)	1900	6300	2500	3000	3100	2000
M_w/M_n (GPC)	1,25	1,14	1,39	1,43	1,25	1,43
Funktionalität*	1,8	1,9	1,97	1,95	> 1,6	> 1,8

* Erläuterungen zur Endgruppenfunktionalität, Bsp. 1 - 6:

Bsp. 1 : OH-funktioneller Initiator + Endcapping mit Allylkohol

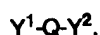
Bsp.2, 3: OH-funktioneller Initiator + Endcapping mit Phenylurethanderivat des Allylkohols

Bsp.4, 6: doppeltes Endcapping mit Phenylurethanderivat des Allylkohols

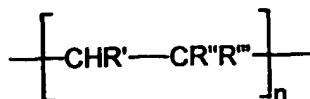
Bsp. 5 : doppeltes Endcapping mit Allylkohol

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von oligomeren und polymeren Telechelen der Formel



wobei Q einen oligomeren, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit einem Molekulargewicht $300 < Q < 10\,000$ der Formel

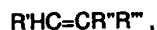


darstellt,

worin n eine ganze Zahl im Bereich $3 \leq n \leq 500$ ist und R' , R'' , R''' unabhängig voneinander H , $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -
(Cyclo)alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -Aryl, Halogen, CN , $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkylester oder -amid, $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -Arylester oder -amid sein kön-
nen, wobei R' , R'' , R''' auch weitere funktionelle Gruppen wie z.B. Aldehyd-, Keto- oder Ethergruppen enthalten
können und R' und R'' auch Bestandteile eines Rings, z.B. bei einem cyclischen Anhydrid, cyclischen Imid oder
cyclischen Alkan sein können

und die funktionellen Gruppen Y^1 , Y^2 gleich oder verschieden sein können,
durch Polymerisation von:

A) radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formel



worin R' , R'' , R''' die oben angegebene Bedeutung haben und keine der funktionellen Gruppen Y^1 , Y^2 beinhal-
ten,
oder einem Gemisch solcher Monomere
mit

B) einer Initiatorverbindung oder einem Gemisch solcher Verbindungen,
und

C) einer Übergangsmetallverbindung oder einem Gemisch solcher Verbindungen,
und

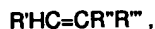
D) einem oder mehreren Komplexliganden, die das/die Zentralatom(e) der Verbindung C komplexieren kön-
nen,
dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von

E) einem Funktionalisierungsreagenz, das mindestens eine $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung und mindestens eine der
gewünschten funktionellen Gruppen Y^1 , Y^2 trägt,

durchgeführt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen der Formel $\text{Y}^1\text{-Q-Y}^2$ nach Anspruch 1 des
Molekulargewichts $500 < \text{M}_n < 10000$, worin Q für einen oligomeren oder polymeren, ggf. substituierten Kohlen-
wasserstoffrest steht und Y^1 , Y^2 gleich oder verschieden sein können und mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäu-
ren oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppen darstellen,
durch Polymerisation von

A) radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren der Formel



worin R' , R'' , R''' die oben angegebene Bedeutung haben und keine der funktionellen Gruppen Y^1 , Y^2 beinhal-
ten,
di keine Gruppen Y^1 oder Y^2 im Molekül enthalten, oder einem Gemisch solcher Monomere, mit

B) einer Initiatorverbindung $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C-X}$, die ein oder mehrere radikalisch abstrahierbare oder übertragbare
Atome oder Atomgruppen X enthält, worin R^1 entweder X oder in linearen oder verzweigten Alkylrest, der

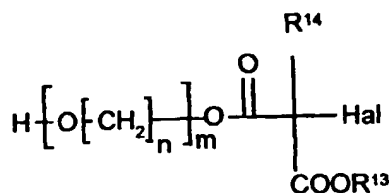
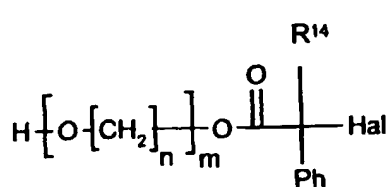
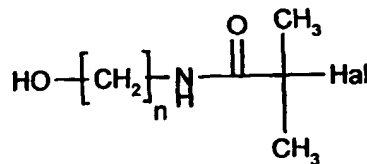
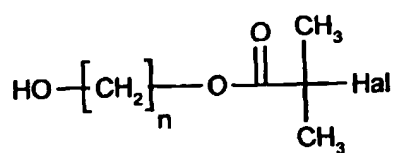
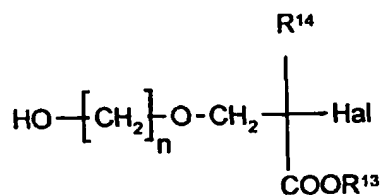
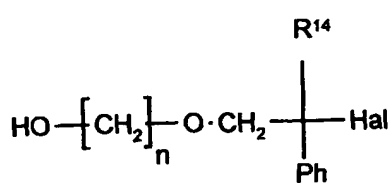
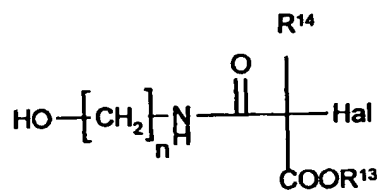
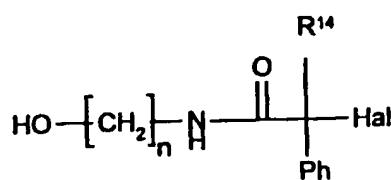
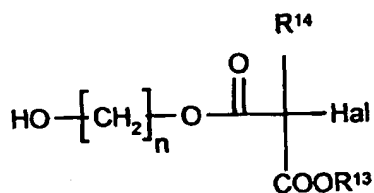
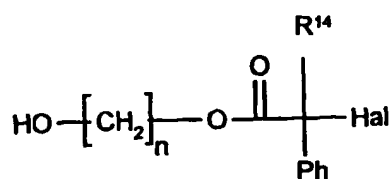
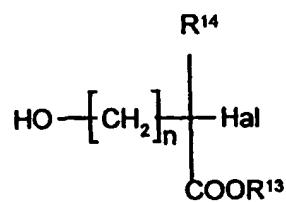
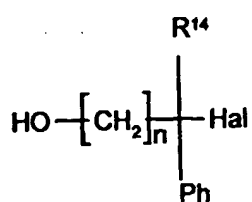
entweder mit X oder mit Y^1 und ggf. weiteren Resten substituiert ist, darstellt und R^2 , R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituierte, lineare oder verzweigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste oder elektronenziehende Substituenten wie z.B. COOR, CN, NO₂, COCl, CONHR, CONR₂ oder COR darstellen,

C) einer Übergangsmetallverbindung M_pZ_q , die aus einem Kation eines Metalls M aus der Gruppe Cu, Fe, Ru, Cr, Mo, W, Mn, Rh, Re, Co, Ni, V, Zn, Au, Ag oder Sm, wobei M in der Übergangsmetallverbindung in verschiedenen Oxidationsstufen auftreten und an einem reversiblen Redoxprozeß teilnehmen kann, und einem Anion Z aus der Gruppe Halogenid, Hydroxid, C₁-C₆-Alkoxy, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $R^4PO_4^{2-}$, $R^4R^5PO_4^-$, $R^3R^4R^5P^-$, CF_3COO^- , PF_6^- , $CH_3SO_3^-$, $ArSO_3^-$, CN^- oder R^4COO^- , wobei R^4 , R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen ggf. aryl- oder halogensubstituierten Alkylrest darstellen, und wobei sich p und q aus den Wertigkeiten von M und Z in der Übergangsmetallverbindung ergeben, aufgebaut ist, und

D) einem ein- oder mehrzähligen Komplexliganden L, der ein oder mehrere Stickstoff-, Sauerstoff- Schwefel- oder Phosphoratom enthält und der mit mindestens einem Kation des Metalls M Komplexe eingehen kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A) - D) in Gegenwart von

E) einer Verbindung $R^6R^7C=CR^8(R^9-Y^2)$, die mindestens eine olefinische Doppelbindung und mindestens eine mit Isocyanaten, Alkoholen, Carbonsäuren oder Epoxiden reaktionsfähige funktionelle Gruppe Y^2 enthält, wobei zwischen der Doppelbindung und Y^2 ein Kohlenstoffrest R^9 vorhanden sein muß, der eine lineare oder verzweigte, ggf. substituierte Alkylkette mit einer Mindestlänge von 1 Methylengruppe darstellt, und wobei R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen ggf. aryl- oder halogensubstituierten Alkylrest darstellen, in einer lebenden radikalischen Polymerisation zum Telechel Y^1-Q-Y^2 umgesetzt werden.

3. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B Verbindungen des Typs $R^1R^2R^3C-X$ eingesetzt werden, wobei R^1 durch die Formel Y^1-R^{10} beschrieben wird, worin R^{10} einen linearen oder verzweigten, ggf. auch mit aromatischen Resten substituierten Kohlenwasserstoffrest, der ggf. auch Ether-, Ester-, Amid-, Urethan- oder Harnstoffgruppen enthalten kann, mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, der zusätzlich auch lineare polymere Blöcke wie z.B. Polyetherblöcke, Polyesterblöcke oder Polyacrylatblöcke enthalten kann, und Y^1 eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus -OH, -Cl, -COOH, -COOR, -CN, -NO₂, -SO₃H, -COCl, -CONHR, -CONR₂, -OR, -OP(=O)R, -OP(=O)(OR), -OP(=O)(OR)₂ oder -C(=O)R darstellt, und R^2 , R^3 die oben beschriebene Bedeutung haben.
4. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B Verbindungen der Formeln

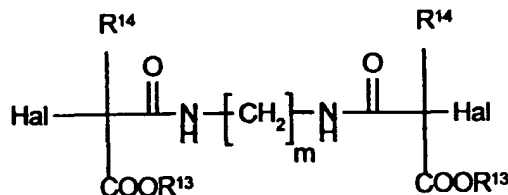
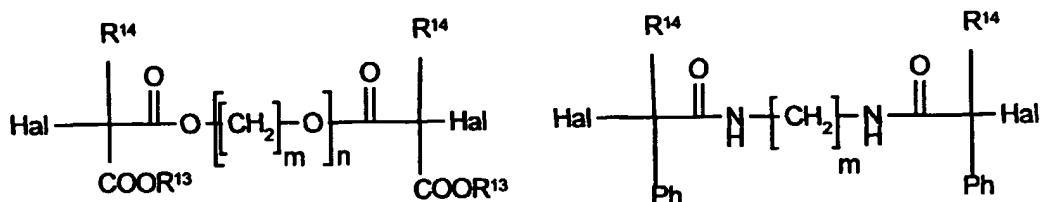
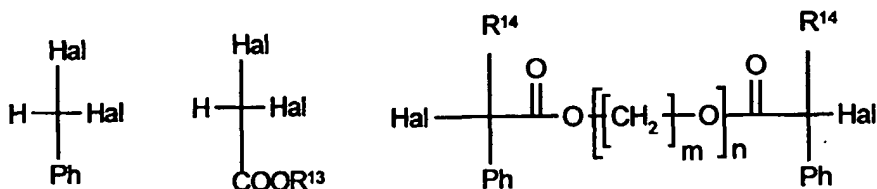


eingesetzt werden, wobei Hal = Cl oder Br, R¹³ = C₁ - C₆-Alkyl, R¹⁴ = H oder CH₃, n = 1 - 10 und m = 1 - 225 bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet.

zeichnet, daß als Komponente B Verbindungen des Typs $R^1R^2R^3C-X$ eingesetzt werden, die frei von funktionellen Gruppen Y^1 sind, wobei R^1 gleich X ist oder durch die Formel $X-CR^{10}R^{11}R^{12}$ beschrieben wird, worin R^2 , R^3 und R^{10} die oben angegebene Bedeutung haben und R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander Wasserstoff oder ggf. substituierte, lineare oder verzweigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste darstellen.

6. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß den Ansprüchen 1,2 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B Verbindungen der Formeln

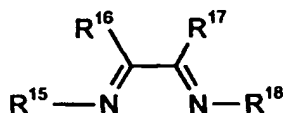


eingesetzt werden, wobei Hal = Cl oder Br, $R^{13} = C_1 - C_6$ -Alkyl, $R^{14} = H$ oder CH_3 , $n = 1 - 225$ und $m = 2 - 6$ bedeuten.

7. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid oder Styrol sowie Gemische dieser Monomere eingesetzt werden.

8. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C CuCl, Gemische aus CuCl und $CuCl_2$, CuBr oder Gemische aus CuBr und $CuBr_2$ eingesetzt werden.

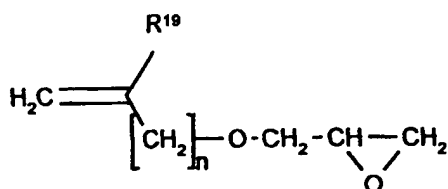
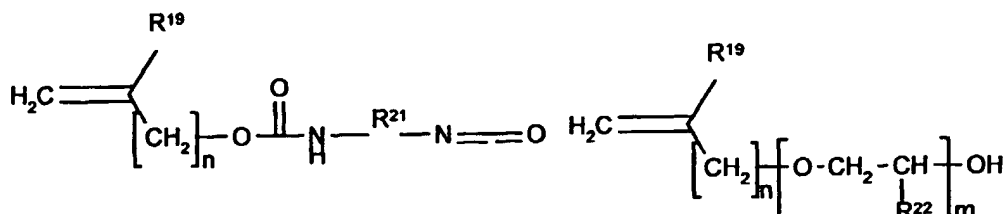
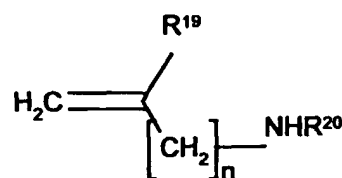
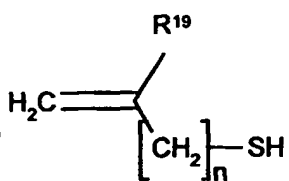
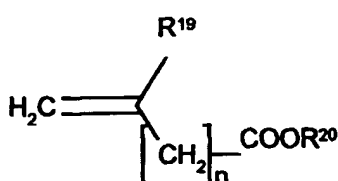
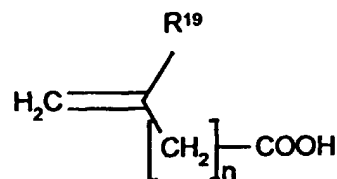
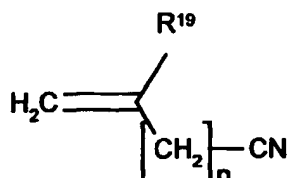
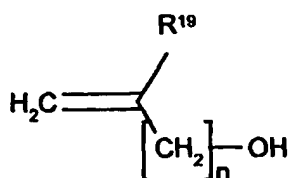
9. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Ansprüchen 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente D Verbindungen der Formel



eingesetzt werden, wobei R^{15} bis R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff oder aliphatisch oder aromatische

Kohlenwasserstoffreste darstellen, und R^{15} bis R^{18} ggf. auch miteinander verknüpft sein können und so einen stickstoffhaltigen ungesättigten, ggf. aromatischen Ring bilden, und wobei die Komponente D auch über einen oder mehrere der Reste R^{15} bis R^{18} an ein Polymer angebunden oder in eine Polymerkette eingebaut sein kann.

10. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente E eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe



eingesetzt wird, wobei R^{19} Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte $\text{C}_1\text{--C}_6$ -Alkylkette und R^{20} und R^{21} beliebige Kohlenwasserstoffreste darstellen, R^{22} Wasserstoff oder ein Alkylrest, bevorzugt Methyl, ist, $n = 1 - 4$ und $m = 1 - 10$ sein kann.

11. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente E eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe 2-Propen-1-ol, 3-Buten-1-ol, 4-Penten-1-ol oder 5-Hexen-1-ol oder die entsprechenden, durch Addition von 1 bis 10 mol Propylenoxid an die OH-Gruppen erhaltenen propoxylierten Verbindungen eingesetzt wird.

12. Verfahren zur Herstellung von oligomeren oder polymeren Telechelen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Komplexliganden D in einem molaren Verhältnis von $\text{D} : \text{C} = 2,5 : 1$ bis $3 : 1$ zur Übergangsmetallverbindung C und die Initiatorverbindung B in einem molaren Verhältnis $\text{B} : \text{C} = 1 : 1$ bis $3 : 1$ zur Übergangsmetallverbindung C einsetzt, und die Komponente E in einer solchen Menge einsetzt, die einem mola-

EP 0 945 469 A1

ren Verhältnis von C=C-Doppelbindungen in Komponente E zu übertragbaren Atomen/Atomgruppen X in Komponente B von mindestens 3 : 1 entspricht.

13. Gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 erhaltene Telechele.

5

14. Gemäß den Ansprüchen 1 bis 12 erhaltene Telechele, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Zahlenmittel des Molekulargewichts zwischen 1000 und 5000 aufweisen.

10

15. Verwendung der Telechele gemäß Anspruch 1 als Baustein für Kunststoffe, Klebstoffe oder Fasern sowie als Bindemittel, Bindemittelkomponente oder Baustein für Bindemittelkomponenten in Beschichtungsmitteln und Klebstoffen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 5281

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	WO 94 11412 A (XEROX CORP.) 26. Mai 1994 ---		C08F4/40
D,A	WO 96 30421 A (CARNEGIE-MELLON UNIVERSITY) 3. Oktober 1996 -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 1. Juli 1999	Prüfer Cauwenberg, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 5281

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-07-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9411412 A	26-05-1994	US 5322912 A	21-06-1994
		AU 5295593 A	08-06-1994
		BR 9305751 A	28-01-1997
		CA 2126670 A,C	26-05-1994
		CN 1087349 A	01-06-1994
		EP 0621878 A	02-11-1994
		JP 6199916 A	19-07-1994
		MX 9307085 A	30-06-1994
		US 5401804 A	28-03-1995
		US 5549998 A	27-08-1996
WO 9630421 A	03-10-1996	US 5763548 A	09-06-1998
		AU 5306996 A	16-10-1996
		CA 2216853 A	03-10-1996
		CN 1183107 A	27-05-1998
		EP 0817806 A	14-01-1998
		JP 10509475 T	14-09-1998

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82